بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

بررسی تجربی وابستگی بیناب فلوئورسانس القائی لیزری کومارین ۴ به طول موج برانگیزش در حلال‌های مختلف

مژگان فلاحتی[۱]، علی بوالی[۱]، پرویز پروین[۱]، عباس مجد آبادی[۲] و سروش مهردادی[۱]

[۱]دانشکده مهندسی هسته ای و فیزیک، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
[۲]مرکز پژوهشهای لیزر، سازمان انرژی اتمی، تهران، ایران

چکیده - در این پژوهش با استفاده از فلوئورسانس القایی لیزری، تأثیر طول موج برانگیزش بر طیف فلوئورسانس کومارین ۴ در سه نوع حلّال مختلف بررسی شده است. برانگیزش با هماهنگ سوم لیزر *ND:YAG* در طول موج ۳۵۵ نانومتر و لیزر دیودی بنفش در طول موج ۴۰۵ نانومتر انجام شده است. نتایج حاکی از آن است که شکل طیف فلوئورسانس رنگینه‌ی لیزری کومارین ۴ (۷-هیدروکسی-۴-متیل کومارین) بر خلاف بسیاری از رنگدانه ها به شدت به طول موج منبع دمش وابسته می باشد. علاوه بر این، در طول موج ۳۵۵ نانومتر، تغییر حلّال نیز کاملاً شکل طیف فلوئورسانس را تغییر می دهد. این تغییرات را می توان به ساختار شیمیایی ویژه کومارین ۴ نسبت داد.

کلید واژه- فلوئورسانس القائی لیزری، رنگدانه کومارین ۴، طول موج برانگیزش.

Dependence of Coumarin 4 LIF spectrum on excitation wavelength in different solvents

M. Falahati[1], A. Bavali[1], P. Parvin[1,*], A. Majdabadi[2], S. Mehrdadi[1]

[1] Physics Department, Amirkabir university of technology: P.O. Box 15875-4413,Tehran, Iran
[2] Laser research center, Atomic Energy Organization,Tehran, Iran

Abstract- In this study, using laser induced fluorescence spectroscopy, effect of excitation wavelength on the fluorescence spectra of coumarin 4 in three different solvents has been studied. Excitation was done using third harmonic of Nd: YAG laser at 355 nm and 405 nm blue diode. Our results indicate that the fluorescence spectra of coumarin dye laser (7 - hydroxy -4 - methyl coumarin), unlike many of the dyes, is strongly dependent on the pump wavelength. Moreover, at a wavelength of 355 nm, the fluorescence shape of the solution will change as well. We attribute these results to specific chemical structure of the coumarin 4 solution.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

۱- مقدمه

رنگدانه کومارین از دسته رنگدانه‌های بنزوپایرون (benzopyrones) می باشد که بطور طبیعی در برخی گیاهان و روغنهای نباتی موجود است و مشتقات آن کاربرد های متنوعی در صنایع عطرسازی، تهیه روغن طبیعی، الکتروپلیتینگ، لیزر، و پزشکی دارند[۱]. از میان مشتقات فراوان کومارین، سه گروه 3,4-dihydroxycoumarin (در صنایع عطرسازی)، 6-methylcoumarin (بهبود دهنده طعم در صنایع غذایی) و 7-hydroxycoumarin (در ساخت کرمهای ضد آفتاب و لیزرهای رزینه ای) اهمیت اقتصادی بیشتری دارند. کومارین ۴ از مشتقات غیر سمّی گروه سوم با عنوان شیمیایی 7-hydroxy-4-methylcoumarin می باشد که به عنوان محیط فعال نوری، کاربرد قابل توجهی در لیزرهای رزینه ای یافته [۲] اخیراً پژوهشگران به خاصیت ضد تومور آن برای درمان سرطان توجه نموده اند[۳]. به این ترتیب آگاهی از خواص شیمیایی، نوری و زیست-شیمی این رنگدانه در بهینه سازی کاربردهای آن ضروریست.

از مهمترین ویژگیهای نوری رنگدانه ها، طیفهای جذب و فلوئورسانس آنهاست. وابستگی طیفهای جذب و گسیل رنگدانه ها به نوع حلّال، PH، ناخالصیها و غلظت محلول رنگدانه ها در شرایط ترمودینامیکی مختلف موضوع پژوهشهای متعددی بوده است. در این میان، وابستگی طیف فلوئورسانس به طول موج منبع برانگیزش، در فلوئورسانس القائی لیزری و لیزرهای رزینه ای اهمیت بسیاری دارد.

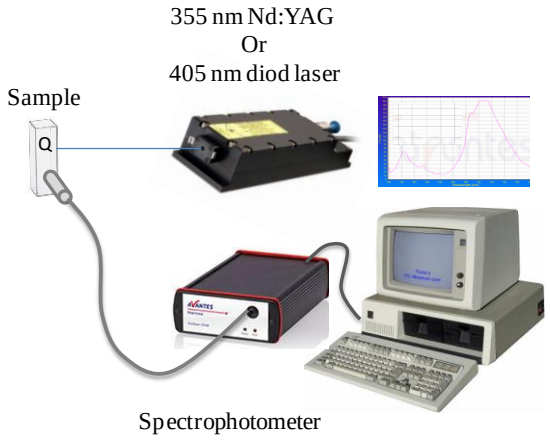
در این پژوهش، وابستگی شکل تابش فلوئورسانس القائی لیزری به طول موج لیزر، با استفاده از دو خط لیزری ۴۰۵ نانومتر و ۳۵۵ نانومتر در حلالهای مختلف آب، الکل و ۲- پروپانول تحقیق شده است. آزمایشها نشان می دهد شکل فلوئورسانس کومارین برای طول موج ۳۵۵ نانومتر با مورد ۴۰۵ نانومتر متفاوت بوده و خود نیز در حلالهای مختلف تغییر قابل توجهی دارد.

۲- تئوری

در فلوئورسانس القایی لیزری، معمولاً تغییر طول موج برانگیزش منجر به تغییر شدت فلوئورسانس می شود اما شکل طیف فلوئورسانس تغییری نمی کند؛ به گونه ای که تابش طول موج بیشینه منحنی جذب محلول رنگدانه، بیشترین شدت فلوئورسانس القائی لیزری را به همراه دارد. اما در مواردی که مولکولهای پیچیده در حلّال تشکیل کمپلکس می دهند، حالت پایه شامل چند گونه ی شیمیایی در حال تعادل است که هر کدام خط جذب متفاوتی دارند[۴]. یکی از ساده ترین حالتهای این وضعیت، تشکیل دیمرها و تریمرها در غلظتهای بالای محلول رنگدانه است که منجر به تغییر شکل طیف می شود[۵].

۳- آزمایشها و نتایج

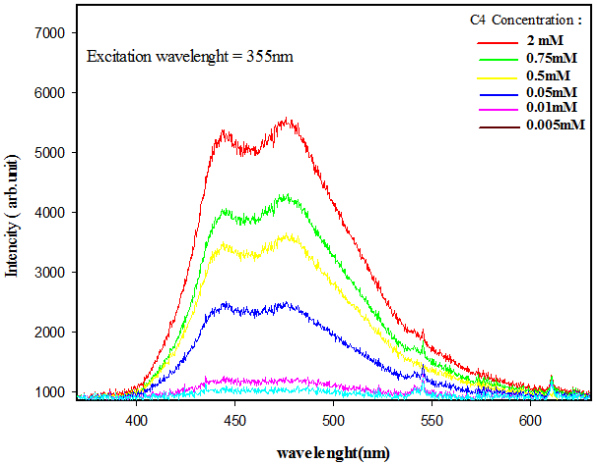
طیف گسیل فلوئورسانس محلول کومارین4 ($C_{10}H_8O_3$) با خلوص 97% ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$) در اتانول (C_2H_5OH)، ۲-پروپانول (C_3H_8O) و آب مقطر (deionized (DI) water) در غلظتهای مختلف 0.005 تا 10 میلی مولار بررسی شد. به منظور برانگیختگی مولکول‌های کومارین 4 از هماهنگ سوم لیزر پیوسته-کار Nd:YAG با طول موج ۳۵۵ نانومتر و توان میانگین ۶ میلی وات و لیزر دیودی در خط ۴۰۵ نانومتر با توان ۱۰۰ میلی وات استفاده شده است. نمونه مورد مطالعه، در سلول مکعبی (cuvette) از جنس شیشه به ابعاد ۱×۱×۴/۵ سانتی‌متر ریخته شد. به منظور ثبت طیف فلوئورسانس، از طیف سنج Ava-spec 2048 مجهز به توری پراش با قدرت تفکیک ۰/۴ نانومتر استفاده شد. شکل (۱) طرحواره آزمایش را نشان می دهد.



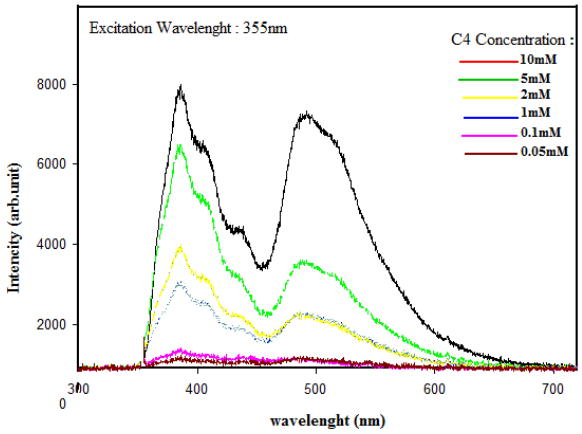
شکل ۱: آرایه آزمایش طیفسنجی فلوئورسانس القائی لیزری محلول کومارین 4 با طول موجهای ۳۵۵ و ۴۰۵

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

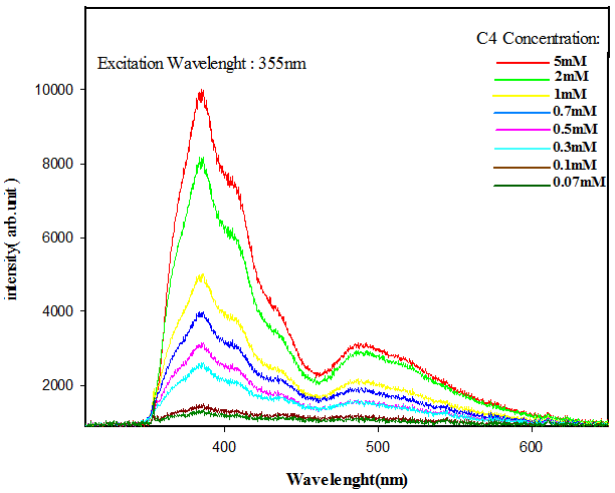
شکلهای ۲ تا ۴ منحنیهای طیف فلوئورسانس القائی لیزری محلول کومارین را در سه حلال اتانول، ۲- پروپانول و آب DI را وقتی با هماهنگ سوم لیزر نئودیمیوم یاگ (طول موج ۳۵۵ نانومتر) تابش داده می شوند نشان می دهد. در هر مورد، تغییر غلظت رنگدانه تنها شدت طیف را تغییر می دهد و شکل کلّی طیفها بدون تغییر باقی می ماند.



شکل ۲: طیف فلوئورسانس کومارین در حلال آب DI با غلظتهای متفاوت (۰/۰۰۵ تا ۲ میلی مولار). نمونه ها با طول موج ۳۵۵ نانومتر تابش دهی شدند

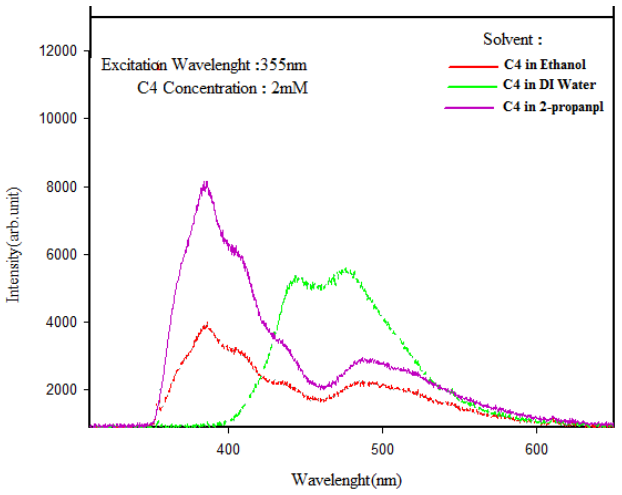


شکل ۳: طیف فلوئورسانس کومارین در حلال اتانول با غلظتهای متفاوت (۰/۰۵ تا ۱۰ میلی مولار). نمونه ها با طول موج ۳۵۵ نانومتر تابش دهی شدند



شکل ۴: طیف فلوئورسانس کومارین در حلال ۲- پروپانول با غلظتهای متفاوت (۰/۰۷ تا ۵ میلی مولار). نمونه ها با طول موج ۳۵۵ نانومتر تابش دهی شدند

شکل ۵ طیف فلوئورسانس محلول کومارین با غلظت ۲ میلی مولار در سه حلال را نشان می دهد. محلول با طول موج ۳۵۵ نانومتر لیزر نئودیمیوم یاگ (هماهنگ سوم) تابش دهی شد. ملاحظه می شود که شکل طیف در حلال آب DI کاملاً با دو حلال دیگر متفاوت است.

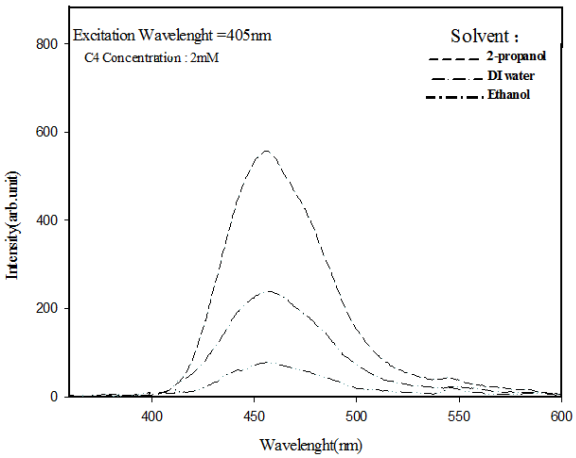


شکل ۵: طیف فلوئورسانس کومارین در سه حلال اتانول، آب DI و ۲- پروپانول. نمونه ها با طول موج ۳۵۵ نانومتر تابش دهی شدند

شکل ۶ طیف فلوئورسانس محلول کومارین در سه حلال اتانول، ۲- پروپانول و آب DI را وقتی با طول موج ۴۰۵ نانومتر لیزر دیودی تحریک شده نشان می دهد. ملاحظه می شود که شکل طیف در حلال آب DI کاملاً با دو

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]

حلال دیگر متفاوت است.



شکل ۶: طیف فلوئورسانس کومارین در سه حلال اتانول، آب DI و ۲-پروپانول. نمونه ها با طول موج ۴۰۵ نانومتر تابش دهی شدند.

همانطور که ملاحظه می شود، تغییر نوع حلال شکل طیف را تغییر نمی دهد.

۴- تحلیل و نتیجه گیری

با توجه به شکلهای ۲ تا ۴، برخلاف سایر رنگینه‌ها، در طیف فلوئورسانس رنگینه‌ی کومارین ۴، دو طول موج گسیل مشاهده می‌شود: ۳۸۵/۸۱۲ نانومتر و ۴۸۹/۸۳۹ نانومتر. دلیل این وابستگی شکل طیف گسیل به منبع دمش، این است که در طول موج زیر ۳۷۰ نانومتر دو ترکیب آنیونی و خنثی این مولکول برانگیخته می‌شوند. این دو ترکیب، طی یک نوآرایی توتومری بصورت برگشت‌پذیری در حال تبدیل به یکدیگر هستند، بطوریکه هریک در این محدوده‌ی طول موجی، گسیل نشان می-دهند[۵]. مقایسه دو شکل ۵ و ۶ نشان می دهد که با تغییر طول موج برانگیزش، نه تنها شکل طیف به طور کلی تغییر می کند، بلکه در خط برانگیزش ۳۵۵ نانومتر، برخلاف طول موج ۴۰۵ نانومتر، شکل طیف به نوع حلال نیز بستگی دارد. در مورد نخست، نشان داده شده است که کومارین در حالت پایه شامل یک کمپلکس (توتومر) می باشد که این دو کمپلکس شکاف باندهای متفاوتی دارند[۶]. از طرفی تنها یکی از این گونه های تشکیل دهنده ی کمپلکس تنها زیر ۳۷۰ نانومتر جذب دارد. این گونه با تغییر نوع حلال از لحاظ شیمیایی تغییر می کند [۶] و به همین دلیل طیف گسیل متفاوتی از خود نشان می دهد.

به این ترتیب با استفاده از آزمایش فلوئورسانس القائی لیزری با دو طول موج برانگیزش، اطلاعات شیمیایی از ساختار شیمیایی کومارین 4 قابل بررسی است. شایان ذکر است این تحلیل در کاربردهای بیو فوتونیکی رنگدانه ی کومارین 4 مانند تشخیص و درمان سرطان اهمیت ویژه ای خواهد داشت.

مراجع

[1] D. Egan, R. O'kennedy, E. Mow, D. Cox, E. Prosser and R. Douglas Thornes, *"The pharmacology metabolism analysis and applications of Coumarin and Coumarin-related compounds"*, Drug Metabolism Reviews. 22(5). 503-529 (1990)

[2] C. V. Shank, A. Dienes, A. M. Trozzolo, and J. A. Myer, Aflpl. Phys. Letters, 1970, 16, 405.

[3] Aoife Lacy and Richard O'Kennedy, "Studies on Coumarins and Coumarin-Related Compounds to Determine their Therapeutic Role in the Treatment of Cancer", Current Pharmaceutical Design, 10, 3797-3811 (2004)

[4] Masato nakashima , richard c. Clapp & john a. Sousa, "Concerning the Fluorescence of Some 7 Hydroxycoumarins and Related Compounds", nature physical science 245, 124-126 (22 October 1973) .

[5] A. Penzkofer and W. Leupacher, "Fluorescence behavior of highly concentrated Rhodamine 6G solutions," J. Lumin.37, 61–72 (1987).

[6] M.S.A. Abdel-Mottaleb, B.A. El-Sayed, M.M. Abo-Aly, M.Y. El-Kady Fluorescence-properties and excited state interactions of 7-hydroxy-4-methylcoumarin laser dyeJournal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 46, Issue 3, March 1989, Pages 379–390.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-21]